

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003240

International filing date: 21 February 2005 (21.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-059749
Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本特許庁 21.02.2005
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月 3日
Date of Application:

出願番号 特願2004-059749
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-059749]

出願人 株式会社カネカ
Applicant(s):

2005年 3月 25日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 B030481
【提出日】 平成16年 3月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 5/25
【発明者】
 【住所又は居所】 大津市比叡辻 1-25-1
 【氏名】 藤原 寛
【発明者】
 【住所又は居所】 大津市木の岡町 24-7
 【氏名】 小野 和宏
【発明者】
 【住所又は居所】 大津市比叡辻 1-25-1
 【氏名】 伊藤 利尚
【発明者】
 【住所又は居所】 大津市比叡辻 1-25-1
 【氏名】 松脇 崇晃
【特許出願人】
 【識別番号】 000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

連続的に生産される合成樹脂フィルムの製造方法において、少なくとも下記 (A) ~ (C))、

(A) 高分子と有機溶剤を含む組成物を支持体上に連続的に流延・塗布し、ゲルフィルムを形成する工程、

(B) ゲルフィルムを支持体から引き剥がしゲルフィルムの両端を固定する工程、

(C) フィルムの両端を固定しながら加熱炉内を搬送する工程、

を含む合成樹脂フィルムの製造方法であって、前記 (C) 工程は、

(C-1) フィルム幅方向 (TD 方向) の張力が実質的に無張力となるように固定されて搬送する工程、

(C-2) フィルムを TD 方向に引き延ばす工程を含むことを特徴とする合成樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 2】

前記 (C-1) 工程は、加熱炉の入り口において行うことを特徴とする請求項 1 記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記加熱炉は、2 以上の複数の加熱炉からなり、第一の加熱炉の温度が 300 °C 以下であることを特徴とする請求項 2 記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記 (C-1) 工程において、両端部固定端の距離を X、両端部固定端間のフィルムの幅を Y としたとき、X と Y が下記式を満足するよう TD 方向の張力が実質的に無張力となるように両端間を固定することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

$$20.0 \geq (Y - X) / Y \times 100 > 0.00$$

【請求項 5】

前記 (C-2) 工程において、引き延ばす前の TD 方向の両端部固定端の距離を Z、フィルムが炉内で引き伸ばされた際の両端部固定端の距離を W としたとき、Z と W が下記式を満足するよう TD 方向にフィルムを引き伸ばすことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

$$40.0 \geq (W - Z) / Z \times 100 > 0.00$$

【請求項 6】

前記合成樹脂フィルムがポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の合成樹脂フィルムの製造方法を用いて製造された合成樹脂フィルム。

【書類名】明細書

【発明の名称】合成樹脂フィルムの製造方法および合成樹脂フィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成樹脂フィルムの分子配向軸が機械的送り方向（以降、MD方向と略す）に向くように制御された合成樹脂フィルムの新規な製造方法に関するものである。さらに詳しくは、連続的に生産される広幅の合成樹脂フィルムの全幅において、分子配向軸がMD方向に向くよう制御された合成樹脂フィルムの新規な製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、エレクトロニクスの技術分野においては、益々高密度実装の要求が高くなっています。それに伴いフレキシブルプリント配線板（以下、FPCという）を用いる技術分野においても、高密度実装の要求が高くなっています。FPCの製造工程は、ベースフィルムに金属を積層する工程、金属表面に配線を形成する工程に大別されるが、寸法変化が大きい工程は、金属を積層する際にベースフィルムを加熱しながら金属を積層する工程の前後、金属をパターニングする際のエッチング工程前後、また、FPCの状態で加熱される工程の前後であり、この工程の前後においてFPCの寸法変化が小さいことが要求されています。この要求に応えるには、機械的送り方向（以降、MD方向と略す）に分子の配向が制御された合成樹脂フィルム、すなわち、フィルムの分子配向をMD方向に配向させ、機械的送り方向と垂直な方向（以降、TD方向と略す）の物性に差をもたせたフィルムが有用であると考えられる。MD方向に分子の配向が制御されていると、MD方向の弾性率が高く、熱膨張係数が小さくなる。一方、TD方向の弾性率は大きく、熱膨張係数が大きくなる。その為、MD方向に分子の配向が制御されていると、ロールツーロールで接着剤層を積層したポリイミドフィルム表面に金属を熱圧着する工程において、MD方向に対しては高い弾性率の為に引き伸ばされる量が小さく、TD方向に対しては引き伸ばされて収縮した分だけ熱膨張により緩和されるので、上記工程の前後での寸法変化を小さくすることが可能と考えられる。

【0003】

また、例えば、MD方向に分子の配向が制御されたフィルムでは、MD方向の弾性率が高くなり、その為にMD方向に向いたフィルムの摺動屈曲性がよくなると考えられる。

【0004】

このように、MD方向に分子の配向が制御されたフィルムは、特にエレクトロニクス分野の、FPC、TAB（Tape Automated Bonding）用フィルム、COF（チップオンフィルム）用基板等に有用であると考えられるが、フィルムの分子配向を任意に制御しうる製造方法およびMD方向に分子配向が制御されたフィルムは現在のところ得られていない。特に、連続的に合成樹脂を生産する場合において、全幅においてフィルムの特性を制御することは非常に困難と考えられており、全幅においてMD方向に分子配向が制御された合成樹脂フィルムを得る方法は、これまでに知られていない。

【0005】

例えば、特許文献1には、焼成後のポリイミドフィルムをMD方向にアニール処理を施しながら延伸する方法が提案されているが、熱可塑性ポリイミドフィルム以外では、アニール処理を行っても、充分に軟化しないため延伸することは実質上困難である。

【0006】

また特許文献2には、フィルム製造時にMD方向に1.0～1.5倍に延伸し、TD方向に0.5～0.99倍に延伸する方法が提案されている。しかし、ここに記載されている製造方法は、自己支持性ポリアミド酸膜の端部と固定して、熱処理が施されながら、MD方向およびTD方向に延伸し、その後自己支持性ポリアミド酸膜を徐々に加熱することによりイミド化させるという方法であり、本願発明の方法とは異なる。また、具体的に開示されている方法も、バッチ処理での製造であり、工業的な連続生産において、フィルムの全幅にわたって分子の配向が制御されたフィルムを得ることについては開示されていない。

い。

特許文献3には、溶剤によって3～100倍膨潤したゲルフィルムを延伸することで一軸方向に延伸したポリイミドを得る方法が提案されているが、上記範囲のように過剰に膨潤したゲルフィルムを焼成すると、フィルムの脆さ・着色化がひどく、また、延伸後溶媒が過度に膨潤した状態で焼成すると溶剤蒸発に起因する収縮が生じ、フィルム端部が固定された状態にて焼成する連続的な生産方法ではTD方向にて均一な特性を発現することは困難である。

【0007】

特許文献4には、ポリイミドフィルムに250℃以上、10kg/mm²以上の張力を付与してゾーン延伸することでMD方向に配向制御したポリイミドフィルムの製造方法が提案されているが、該提案にて得られるフィルムは張力が高すぎゾーン延伸後のフィルムはTD方向にトタン板のようなしわが発生し、実質的にベースフィルムとして使用できない。

特許文献5には、溶媒が残存する芳香族ポリイミド前駆体フィルムを膨潤剤で膨潤させ、少なくとも一軸方向へ延伸その後該フィルムより膨潤剤を除去後加熱乾燥させる製造方法が提案されているが、このように膨潤工程・延伸工程・膨潤剤除去工程は装置を大型化させるばかりでなく、ポリイミド前駆体フィルムの状態で延伸し、フィルム端部を固定し熱処理する方法はフィルムが脆く安定的な製造は非常に困難である。

【0008】

特許文献6には、溶剤によって3～20倍膨潤したゲルフィルムを延伸することで一軸方向に延伸したポリイミドを得る方法が提案されているが、上記範囲のように過剰に膨潤したゲルフィルムを焼成すると、フィルムの脆さ・着色化がひどく、また、延伸後溶媒が過度に膨潤した状態で焼成すると溶剤蒸発に起因する収縮が生じ、フィルム端部が固定された状態にて焼成する連続的な生産方法ではTD方向にて均一な特性を発現することは困難である。

特許文献7には、3，3'，4，4'－ビフェニルテトラカルボン酸成分とp－フェニレンジアミン成分とを必須とするポリイミドフィルムにおいて、自己支持性フィルムの両端部を把持させて加熱炉に挿入し、自己支持性フィルムの収縮がほぼ完了する300℃までの工程においてフィルム把持幅を徐々に狭くする方法が記載されているが、フィルムの収縮に併せて把持幅を狭めるものであり、積極的にTD方向におけるフィルムの張力を小さくするものではなく、本発明の製造方法とは異なる。

【特許文献1】特開平8-174659 0017段落

【特許文献2】特開平11-156936 0021段落

【特許文献3】特許文献3 特開2003-128811 0010段落

【特許文献4】特開昭63-197628 2頁右上段15行目

【特許文献5】特開2002-1804 0007段落

【特許文献6】特開2003-145561 0014段落

【特許文献7】特開2002-179821 0020段落

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

以上のように、FPCなどのエレクトロニクスの技術分野に特に有用と考えられる、フィルムの全幅において、MD方向に分子配向が制御された合成樹脂フィルムを製造する方法はこれまでに得られていない。本発明者らは、連続生産において、特にエレクトロニクス分野で有用と考えられる、フィルムの全幅においてMD方向に分子配向が制御された合成樹脂フィルム、特にポリイミドフィルムを製造することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、以下の新規な製造方法および合成樹脂フィルムにより上記課題を達成しうる。

1) 連続的に生産される合成樹脂フィルムの製造方法において、少なくとも下記 (A) ~ (C) 、

(A) 高分子と有機溶剤を含む組成物を支持体上に連続的に流延・塗布し、ゲルフィルムを形成する工程、

(B) ゲルフィルムを支持体から引き剥がしゲルフィルムの両端を固定する工程、

(C) フィルムの両端を固定しながら加熱炉内を搬送する工程、

を含む合成樹脂フィルムの製造方法であって、前記 (C) 工程は、

(C-1) フィルム幅方向 (TD方向) の張力が実質的に無張力となるように固定されて搬送する工程、

(C-2) フィルムを TD 方向に引き延ばす工程を含むことを特徴とする合成樹脂フィルムの製造方法。

2) 前記 (C-1) 工程は、加熱炉の入り口において行うことを特徴とする 1) 記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

3) 前記加熱炉は、2 以上の複数の加熱炉からなり、第一の加熱炉の温度が 300℃ 以下であることを特徴とする 2) 記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

4) 前記 (C-1) 工程において、両端部固定端の距離を X、両端部固定端間のフィルムの幅を Yとしたとき、X と Y が下記式を満足するように TD 方向の張力が実質的に無張力となるように両端間を固定することを特徴とする 1) ~ 3) のいずれか一項に記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

$$20.0 \geq (Y - X) / Y \times 100 > 0.00$$

5) 前記 (C-2) 工程において、引き延ばす前の TD 方向の両端部固定端の距離を Z、フィルムが炉内で引き伸ばされた際の両端部固定端の距離を Wとしたとき、Z と W が下記式を満足するように TD 方向にフィルムを引き伸ばすことを特徴とする 1) ~ 4) のいずれか一項に記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

$$40.0 \geq (W - Z) / Z \times 100 > 0.00$$

6) 前記合成樹脂フィルムがポリイミドフィルムであることを特徴とする 1) ~ 5) のいずれか一項に記載の合成樹脂フィルムの製造方法。

7) 1) ~ 6) のいずれか一項に記載の合成樹脂フィルムの製造方法を用いて製造された合成樹脂フィルム。

【発明の効果】

【0011】

本発明の合成樹脂フィルムの製造方法によれば、連続生産される広幅の合成樹脂フィルムであっても、全幅において、MD 方向に分子配向が制御された合成樹脂フィルムを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、連続的に生産される合成樹脂フィルムの製造方法において、少なくとも下記 (A) ~ (C) 、

(A) 高分子と有機溶剤を含む組成物を支持体上に連続的に流延・塗布し、ゲルフィルムを形成する工程、

(B) ゲルフィルムを支持体から引き剥がしゲルフィルムの両端を固定する工程、

(C) フィルムの両端を固定しながら加熱炉内を搬送する工程、

を含む合成樹脂フィルムの製造方法であって、前記 (C) 工程は、

(C-1) フィルム幅方向 (TD 方向) の張力が実質的に無張力となるように固定されて搬送する工程、

(C-2) フィルムを TD 方向に引き延ばす工程を含むことを特徴とする合成樹脂フィルムの製造方法である。以下、各工程を詳細に説明する。

【0013】

（A）工程

(A) 工程は、高分子と有機溶剤を含む組成物を支持体上に連続的に流延・塗布し、ゲル

フィルムを得る工程である。本願発明の合成樹脂フィルムの製造方法において好適に適用できる高分子とは一般に「ポリマー」と表現される物質であることが好ましく、該高分子を用いた合成樹脂フィルムとして、例えばポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、P E T (ポリエチレンテレフタートフィルム)、P E (ポリエチレンフィルム)、P V A (ポリビニルアルコールフィルム)、P V D C、E V O H、P A N、P V D C、P V F、P T F E 等の一般的にフィルムと呼ばれる形態を有する合成樹脂フィルムが挙げられる。特に電子・電気用途に好ましく用いられる合成樹脂フィルムとしてポリイミドフィルムを用いることが好ましい。

【0014】

本願発明における高分子と有機溶剤を含む組成物とは、高分子を有機溶剤に溶解してそのまま用いてもよいし、最終的に得られる合成樹脂フィルムを構成する高分子の前駆体となる高分子体を、有機溶剤に溶解させた組成物であってもよい。また、前駆体となる高分子体と反応しうる反応剤など、その他の成分を添加した組成物を用いてもよい。

【0015】

例えば、合成樹脂フィルムとしてポリイミドフィルムを製造する場合は、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を有機溶剤に溶解した組成物を用いることができる。この組成物には、剥離剤、イミド化触媒、脱水剤などの添加剤を含んでいてもよい。また、イミド化したポリイミド樹脂を有機溶剤に溶解させた組成物も同様に用いることができる。さらに、他の樹脂の場合においては、P E T フィルムはポリエチレンテレフタートを有機溶剤中に溶解させたポリエチレンテレフタートを含む組成物が挙げられる。

【0016】

尚、上記組成物として好適に用いられる有機溶剤溶液の固体分濃度は、全溶液重量に対して該高分子重量が5～40重量%の割合で溶解している有機溶剤溶液であることが製造工程において除去する有機溶剤量が減少できるので好ましい。また、上記範囲以上の固体分濃度での合成樹脂フィルムの製造方法においても溶液に流動性があり、スリットを有するダイスより支持体表面にキャストした際に自己指示性を示すフィルムが製造される溶液であればどのような濃度の溶液も用いることも可能である。

【0017】

上記有機溶剤として好適に用いられる溶剤は、溶解する高分子によって異なるが、例えば、ポリイミドフィルムを製造する場合には、テトラメチル尿素、N, N-ジメチルエチルウレアのようなウレア類、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、テトラメチルスルフォンのようなスルホキシドあるいはスルホン類、N, N-ジメチルアセトアミド(略称DMAc)、N, N-ジメチルホルムアミド(略称DMF)、N-メチル-2-ピロリドン(略称NMP)、γ-ブチルラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミドのようなアミド類、またはホスホリルアミド類の非プロトン性溶媒、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化アルキル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、p-クレゾールメチルエーテルなどのエーテル類が挙げられることができ、通常これらの溶剤を単独で用いるが必要に応じて2種以上を適宜、組合わせて用いて良い。これらのうちDMF、DMAc、NMPなどのアミド類を用いることが、高分子溶解性が高いという点から溶剤として好ましく使用される。

【0018】

合成樹脂フィルムとしてポリイミドフィルムを製造する場合を例に挙げると、(A) 工程で用いる高分子として、ポリイミドフィルムの前駆体となるポリアミド酸を用いることができる。ポリアミド酸としては、特に限定されないが、有機溶媒中に酸二無水物とジアミン類とをおおよそ等モル反応させることで得られるポリアミド酸溶液であれば良い。尚、ポリアミド酸の重合方法としてはどのような重合方法を用いても良く、例えば、1種以上のジアミン類を有機溶媒中に溶解或いは分散し、その溶液中に1種以上の酸二無水物類を添加して重合するランダム共重合方法、1以上の酸二無水物を溶解或いは分散させた溶液中に1種以上のジアミンを添加して重合するランダム共重合方法、1種以上のジアミン

と1種以上の酸二無水物を重合させた溶液中にさらにジアミン或いは酸二無水物を添加して重合を完結する重合方法等の方法を用いることが出来る。しかし、本願発明の要旨は合成樹脂フィルムの製造方法であり、前記ポリアミド酸溶液の製造方法における重合方法は特に制限は無く、どのような重合方法を用いても良い。

【0019】

ポリアミド酸の重合に使用される有機溶媒としては、テトラメチル尿素、N, N-ジメチルエチルウレアのようなウレア類、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、テトラメチルスルフォンのようなスルホキシドあるいはスルホン類、N, N-ジメチルアセトアミド（略称DMAc）、N, N-ジメチルホルムアミド（略称DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（略称NMP）、γ-ブチラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミドのようなアミド類、またはホスホリルアミド類の非プロトン性溶媒、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化アルキル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、p-クレゾールメチルエーテルなどのエーテル類が挙げられることができ、通常これらの溶媒を単独で用いるが必要に応じて2種以上を適宜組合せて用いて良い。これらのうちDMF、DMAc、NMPなどのアミド類が好ましく使用される。

【0020】

ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸固形分の重量%は、有機溶媒中にポリアミド酸が5～40wt%、好ましくは10～30wt%、更に好ましくは、13～25wt%溶解されているのが取り扱い面から好ましい。尚、ポリアミド酸の平均分子量は、GPCのPEG（ポリエチレングリコール）換算で10000以上である方がフィルム物性上好ましい。

【0021】

また、上記ポリアミド酸溶液の粘度は、23℃に保温された水浴中で1時間保温し、その時の粘度をB型粘度計で、ローターはNo. 7を回転数は4 rpmで測定を行いその粘度が50Pa·s以上1000Pa·s以下であることが好ましく、さらに好ましくは100Pa·s以上500Pa·s以下、最も好ましくは200Pa·s以上350Pa·s以下であることがフィルム成形体を作製する際に取扱い上で最も好ましい。

【0022】

本発明に係るポリアミド酸溶液の製造において好適に用いることのできる酸二無水物類としては、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、p-メチルフェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、p-（2, 3-ジメチルフェニレン）ビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、4, 4'-ビフェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、1, 4-ナフタレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、2, 6-ナフタレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物等のエステル酸無水物類、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタントラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2, 3, 3-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス（2, 3-無水ジカルボキシフェニル）メタン、ビス（3, 4-無水ジカルボキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（2, 3-無水ジカルボキシフェニル）エタン、2, 2-ビス（3, 4-無水ジカルボキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（2, 3-無水ジカルボキシフェニル）プロパン、ビス（3, 4-無水ジカルボキシフェニル）エーテル、ビス（2, 3-無水ジカルボキシフェニル）エーテル、ビス（2, 3-無水ジカルボキシフェニル）エーテル、ビス（2, 3-無水ジカルボキシフェニル）スルホン、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェ

ナントレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10—ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4—(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4, 4—(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、2, 2—ビス[(2, 3—無水ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等の酸二無水物が挙げられ、これらは単独であるいは2種以上用いることができる。

【0023】

これらの酸二無水物の中で、ピロメリット酸、1, 2, 3, 4—ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'—ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'—ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)の酸二無水物から選択される少なくとも1種以上を用いることがポリイミドフィルムに耐熱性を付与する上で好ましい。

【0024】

また、アミン化合物類としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、3, 3'—ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'—ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'—ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'—ジアミノジフェニルスルフイド、3, 4'—ジアミノジフェニルスルフイド、4, 4'—ジアミノジフェニルスルフイド、3, 3'—ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'—ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'—ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'—ジアミノベンゾフェノン、3, 4'—ジアミノベンゾフェノン、4, 4'—ジアミノベンゾフェノン、3, 3'—ジアミノジフェニルメタン、3, 4'—ジアミノジフェニルメタン、4, 4'—ジアミノジフェニルメタン、2, 2—ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2—ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2—ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロパン、2, 2—ビス(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロパン、1, 3—ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4—ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4—ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4—ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3—ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4—ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、3, 3'—ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、4, 4'—ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'—ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、4, 4'—ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 4'—ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、3, 3'—ジアミノ-4, 4'—ジフェノキシジベンゾフェノン、4, 4'—ジアミノ-5, 5'—ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4'—ジアミノ-4, 5'—ジフェノキシベンゾフェノン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフイド、ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフイド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフイド、ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェニル)スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-

(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,α-ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-α,α-ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)-α,α-ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノ-6-フルオロメチルフェノキシ)-α,α-ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノ-6-メチルフェノキシ)-α,α-ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノ-6-シアノフェノキシ)-α,α-ジメチルベンジル]ベンゼン、ジアミノポリシロキサンが挙げられ、これらを単独あるいは2種以上を用いることができる。

【0025】

これらの中でも、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから選択される少なくとも1種以上を用いることが用いることがポリイミドフィルムの耐熱性を向上しフィルムの剛性を付与できる点から好ましい。

【0026】

特に好ましいポリイミドフィルムは、1) p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)の4つのモノマーで作製されるポリイミドフィルム、2) p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を用いて作製されるポリイミドフィルム、3) p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を用いて作製されるポリイミドフィルム、4) p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を用いて作製されるポリイミドフィルム、5) p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を用いて作製されるポリイミドフィルム、6) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピロメリット酸二無水物を用いて作製されるポリイミドフィルムが分子配向角を制御しやすくなる利点があり、好適に用いられる。

【0027】

後述する、本工程における高分子と有機溶剤を含む組成物を支持体上に連続的に流延する方法には、1)上記ポリアミド酸を含む溶液を直接に流延する方法、2)上記ポリアミド酸を含む溶液を流延する前にイミド化触媒を混合しその溶液を流延する方法、3)上記ポリア

ミド酸を含む溶液を流延する前にイミド化触媒と脱水剤を混合しその溶液を流延する方法、4)上記ポリアミド酸溶液を流延する前に剥形剤を混合しその溶液を流延する方法などが採用される。そこで、イミド化触媒、脱水剤、剥形剤についてまず説明する。

【0028】

本工程におけるイミド化触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類、ピリジン、イソキノリン、ピコリンなどの複素環式第3級アミン類などが用いられる。脱水剤としては、無水酢酸などの脂肪族酸無水物や芳香族酸無水物などが挙げられる。剥形剤としては、例えば酢酸等を用いることができる。

【0029】

イミド化触媒や脱水剤、剥形剤をポリアミド酸有機溶媒溶液と混合する前にフィルター等にて不溶解原料や混入異物を取り除く工程設けることがフィルム中の異物・欠陥を減少させる上で好ましい。上記フィルターの目開きは、取得フィルム厚みの1/2、好ましくは1/5、更に好ましくは1/10が良い。

【0030】

ポリアミド酸溶液にイミド化触媒だけを混合する割合については、ポリアミド酸を構成する構造式に依存するが、イミド化触媒/ポリアミド酸中アミド基モル数=1.0~0.01が好ましい。更に好ましくは、イミド化触媒/ポリアミド酸中アミド基モル数=5~0.5が好ましい。

【0031】

ポリアミド酸に対して脱水剤及びイミド化触媒を混合させる場合の含有量は、ポリアミド酸を構成する構造式に依存するが、脱水剤モル数/ポリアミド酸中アミド基モル数=1.0~0.01が好ましく、イミド化触媒/ポリアミド酸中アミド基モル数=1.0~0.01が好ましい。更に好ましくは、脱水剤モル数/ポリアミド酸中アミド基モル数=5~0.5が好ましく、イミド化触媒/ポリアミド酸中アミド基モル数=5~0.5が好ましい。なお、この場合には、アセチルアセトン等の反応遮延剤を併用しても良い。また、ポリアミド酸に対する脱水剤及び触媒の含有量は、0℃にてポリアミド酸と脱水剤・触媒混合物とが混合されてから粘度上昇が始まるまでの時間(ポットライフ)から決定しても良い。一般にはポットライフが0.1分~120分、さらに好ましくは0.5分~60分が好ましい。

【0032】

また、本発明を阻害しない範囲内で、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、脂肪酸エステル、有機滑剤(例えばワックス)などが通常添加される程度添加されてもよい。また、表面の易滑性や耐磨耗性、耐スクラッチ性等を付与するために、クレー、マイカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カリオン、タルク、湿式または乾式シリカ、コロイド状シリカ、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、硫酸バリウム、アルミナおよびジルコニア等の無機粒子、アクリル酸類、スチレン等を構成成分とする有機粒子等を添加したり、ポリエステル重合反応時に添加する触媒等によって析出する、いわゆる内部粒子を含有していてもよいし、界面活性剤を含有していてもよい。

【0033】

尚、本願発明では用いるポリイミドフィルムの弾性率が高い程配向制御が行い易く、弾性率が4.0GPa以上7GPa以下が好ましい。弾性率が高い程、ポリイミドフィルムの配向が進みやすく好ましい。本願発明ではこのような弾性率を発現するポリイミドフィルムであることが好ましく、このような構造は、ポリイミドフィルムに用いる酸二無水物もしくはジアミンを適宜選定する、或いは、用いるモノマーを適宜選んだ後に重合処方を適宜変更することにより達成される。

【0034】

このようにして得られた組成物を、支持体上に連続的に流延・塗布する。支持体としては、該溶液樹脂により溶解することが無く、該合成樹脂溶液の有機溶剤溶液を除去するために要する加熱にも耐えうる支持体であればどのような支持体でも用いることができる。

特に好ましくは、金属板を繋ぎ合わせて作製した、エンドレスベルトもしくは金属ドラムが溶液状の塗布液を乾燥させる上で好ましい。尚、エンドレスベルトもしくはドラムの材質は、金属が好ましく用いられ中でも、SUS材が好ましく用いられる。表面には、クロム、チタン、ニッケル、コバルト等の金属にてメッキを施したもの用いることで表面上の溶剤の密着性が向上する、或いは、乾燥した合成樹脂フィルムが剥離しやすくなるのでメッキ処理を施すことが好ましい。エンドレスベルト、金属ドラム上は平滑な表面を有することが好ましいが、エンドレスベルト上もしくは金属ドラム上には無数の凸凹を作製して用いることも可能である。エンドレスベルトもしくは金属ドラム上に加工される凸凹の直径は0.1μm～100μmで深さが0.1～100μmであることが好ましい。金属表面に凸凹を作製することで合成樹脂フィルムの表面に微細な突起を作製することが可能となり、該突起によりフィルム同士の摩擦による傷の発生、もしくは、フィルム同士のすべり性を向上させることが可能となる。

【0035】

本願発明におけるゲルフィルムとは、高分子と有機溶剤を含有した有機溶剤溶液を加熱・乾燥させて一部の有機溶剤もしくは反応生成物（これらを残存成分と称する）が高分子フィルム中に残存している高分子樹脂フィルムをゲルフィルムと称する。ポリイミドフィルムの製造工程においては、ポリアミド酸溶液を溶解している有機溶剤、イミド化触媒、脱水剤、反応生成物（脱水剤の吸水成分、水）がゲルフィルム中の残存成分として残る。ゲルフィルム中に残存する残存成分割合は、該ゲルフィルム中に存在する完全乾燥合成樹脂重量a(g)に対して残存する残存成分重量b(g)を算出した際に、残留成分割合cは下記の算出式で算出される値であり、該残存成分割合が500%以下であることが好ましく、さらに好ましくは25%以上200%以下、特に好ましくは30%以上150%以下であることが好ましい。

$$c = b / a \times 100 \cdots \text{(式1)}$$

500%以上の場合にはハンドリング性が悪く、しかも溶媒除去時の溶媒量が多くなりフィルムの縮みが大きく配向の制御が難しくなるので好ましくない。また、残留成分割合が、25%以上であることが、ポリイミドフィルムの配向がMD方向に向き易く、幅方向のフィルムの物性値が安定しやすくなるため好ましい。

【0036】

完全乾燥合成樹脂重量aと残存成分重量bの算出方法は、100mm×100mmのゲルフィルム重量dを測定した後に、該ゲルフィルムを450℃のオーブン中で20分乾燥した後、室温まで冷却後、重量を測定し完全乾燥合成樹脂重量aとする。残存成分重量bは、ゲルフィルム重量dと完全乾燥合成樹脂重量aから $b = d - a$ の算出式より算出される。

【0037】

ゲルフィルムを製造する工程において、支持体上で加熱・乾燥させる際の温度・風速・排気速度は残存成分割合が上記範囲内になるように決定することが好ましい。特に、ポリイミドフィルムの製造過程においては50～200℃の範囲の温度で高分子と有機溶剤を含有した有機溶剤溶液を加熱・乾燥させることが好ましく、特に好ましくは50～180℃で加熱・乾燥させることが好ましい。尚、乾燥時間は、1～300分の範囲内で乾燥させ、多段式の温度管理で乾燥させることが好ましい。

【0038】

(B) 工程

(B) 工程は、ゲルフィルムを支持体から引き剥がし連続的にゲルフィルムの両端を固定する工程である。本願発明における、ゲルフィルムの端部を固定する工程とは、ピンシート、クリップ等の一般にフィルムの製造装置において用いられる把持装置を用いてゲルフィルムの端部を把持して該ゲルフィルムをテンター炉内に搬送する工程である。なお、本願発明でいう両端を固定する工程とは、図1の1に記載しているフィルム搬送装置におけるフィルムを把持し始める部位、図1の7の端部把持開始部位までの工程をいう。

【0039】

後述する（C-1）工程においての少なくとも一部においてTD方向の張力が実質的に無張力となるように固定する方法として、この（B）工程の、ゲルフィルムの端部を固定する際に、TD方向の張力が実質的に無張力となるように固定してもよい。フィルムを固定する段階で、TD方向の張力が実質的に無張力となるように行い、そのまま（C）工程へ送る方法である。具体的には、端部を固定する際に、フィルムを弛ませて固定するのである。

【0040】

(C) 工程

（C）工程は、フィルムの両端を固定しながら加熱炉内を搬送する工程である。（C）工程においては、（C-1）フィルム幅方向（TD方向）の張力が実質的に無張力となるように固定されて搬送する工程と、（C-2）フィルムをTD方向に引き延ばす工程を含む。本発明においては、この（C）工程において、少なくとも一部においてフィルム幅方向（TD方向）の張力が実質的に無張力となるように固定されて搬送することと、その後、さらにTD方向に引き延ばす工程を経ることが、MD方向に配向が制御された合成樹脂フィルムを広い幅で得るという点で重要である。

【0041】

ここで、TD方向の張力が実質的に無張力であるとは、フィルムの自重による張力以外に、機械的なハンドリングによる引っ張り張力がTD方向にかかるないことを意味している。実質的にはフィルムの両端部固定端の距離（図2の8）よりも両端部固定端間のフィルムの幅（図2の9）が広いことを意味しており、そのような状況下でのフィルムを実質的に無張力下のフィルムと言う。図2を用いて説明すると、フィルムは、把持装置によつて固定され、このとき図2の8の長さが両端部固定装置端の距離である。通常は、フィルムの両端はピンと張力がかかった状態であり、この両端部固定端距離8と両端部固定端間のフィルムの幅9は同じである。本発明においては、図2のように、両端部固定端距離8とこの間のフィルムの幅9は異なり、両端部固定端の距離が小さくなっている。具体的には、フィルムは弛ませて固定されているのである。特に、MD方向の分子配向を制御しやすいという点から、両端部固定端の距離8をX、両端部固定端間のフィルムの幅9をYとしたとき、XとYが下記式を満足するように固定されていることが好ましい。

$$20.0 \geq (Y - X) / Y \times 100 > 0.00 \dots \quad (\text{式2})$$

$(Y - X) / Y \times 100$ （これを便宜上TD収縮率という場合がある）を上記範囲以上に大きくすると、フィルムの弛みを安定的に制御することが難しくなり、弛み量が進行方法に対して変化する場合がある。また場合によってはフィルムの弛みによる端部把持装置からの脱落が生じ、安定したフィルムの製造ができない場合がある。さらに好ましくは15.0 $\geq (Y - X) / Y \times 100 > 0.00$ である。特に好ましくは10.0 $\geq (Y - X) / Y \times 100 > 0.00$ である。

【0042】

本発明において（C-1）工程は、加熱炉の入り口において、TD方向の張力が実質的に無張力となるように固定して行なうことが、フィルム全幅においてMD方向に配向軸を向けてフィルムを製造する点から好ましい。加熱炉の入り口において、TD方向の張力が実質的に無張力となるように固定されて搬送するには、前述の（B）工程の、ゲルフィルムの端部を固定する際に、TD方向の張力が実質的に無張力となるように固定し、そのまま（C-1）工程に送る方法（第一の方法）の他に、（B）工程の後、一旦両端部固定端の距離を縮める操作（図1記載の方式）を行って、（C-1）工程に送る方法（第二の方法）が挙げられる。第一の方法は、ゲルフィルムの両端を固定する際に、式（2）を満たすように固定する方法が好ましく、第二の方法は、式（2）を満たすように固定端の距離を縮めることができることが好ましい。

【0043】

もちろん、（C）工程の加熱炉に入つて後、両端部固定端の距離を縮める操作を行つてもよく（第三の方法）、これらの方法を組み合わせて行つてもよい。第三の方法では、両端部固定端の距離を縮める操作は300°C以下、さらには250°C以下、特には200°C

以下の温度範囲で行うことが好ましい。300℃より高い温度領域において第三の操作を行った場合には、フィルムの配向を制御しにくくなる傾向にあり、特にフィルム端部での配向が制御しにくくなる傾向にある。

【0044】

(C) 工程では、フィルムが乾燥し、さらにイミド化反応が進むためフィルムはある程度収縮する。従って、加熱炉の入り口で、TD方向の張力が実質的に無張力となるように固定して搬送するが、加熱によるフィルムの収縮によって、フィルム幅が小さくなるので、両端部固定端距離と両端部固定端間のフィルムの幅は同じとなり、しわのないフィルムが製造できるのである。

【0045】

本発明における、(C-2) フィルムをTD方向に引き延ばす工程は、(C-1) 工程を経た後、加熱炉の中で、フィルムをTD方向に引き延ばす工程である。(C-1) 工程で、フィルム幅方向(TD方向)の張力が実質的に無張力となるように固定されて搬送するが、加熱炉内でフィルムが加熱されると、フィルムはある程度収縮する。収縮してフィルムの弛みがなくなった後、フィルムをTD方向に引き延ばすのである。引き延ばす量(これを便宜上膨張率という)は、引き延ばす前のTD方向の両端部固定端の幅をZ(図1の11)、フィルムが炉内でTD方向に引き伸ばされた際の両端部固定端の幅をW(図1の12)としたとき、下記式を満たすことが好ましい。

$$40.0 \geq (W-Z) / Z \times 100 > 0.00 \quad (\text{式3})$$

$(W-Z) / Z \times 100$ (これを便宜上TD膨張率という場合がある) を上記範囲以上に大きくすると、フィルムの分子配向軸をMD方向に制御することが難しくなる場合がある。さらに好ましくは $30.0 \geq (W-Z) / Z \times 100 > 0.00$ である。特に好ましくは $20.0 \geq (W-Z) / Z \times 100 > 0.00$ である。

(C-2) 工程は、フィルムの把持幅を徐々に広げながらTD方向にフィルムを引き伸ばせばよい。さらに、必要に応じて(C-2) 工程以降に再度収縮を行ってもよく、さらに、フィルム幅を広げることも可能であり、収縮量、拡大量に関しては適宜選定することが好ましい。

【0046】

(C-2) 工程を行う温度は、合成樹脂フィルムが高温で弾性率の保持率が低下するフィルムである場合には、その弾性率の変化する温度±100℃の温度で引き伸ばす事が好ましい。特に、耐熱性に優れるポリイミドフィルムの場合には、300℃以上500℃以下、特に好ましくは350℃以上480℃以下がポリイミドフィルムの弾性率が低下してフィルムを引き伸ばしやすくなるので好ましい。尚、引き伸ばし温度で合成樹脂フィルムを炉内に搬送した際に、フィルムが軟化して伸びきってしまう場合がある。その場合には、上記範囲以外の温度を適宜設定することが好ましい。

【0047】

上記、フィルムの弾性率の低下を確認するには、一般的に用いられている貯蔵弾性率の測定装置を用いてその貯蔵弾性率の測定温度を測定し、貯蔵弾性率の低下し始めて完全に溶融する、もしくは、貯蔵弾性率が低下し始めて一定の貯蔵弾性率を示す温度を弾性率の低下温度とする事がこのましい。

【0048】

本願発明においては、(C-1) 工程での収縮及び、(C-2) 工程での引き伸ばし、更には、搬送する際のMD方向のフィルム張力、ゲルフィルムの残存成分重量、加熱温度を適宜調節して、MD方向に配向が制御されたフィルムを製造すればよい。また、合成樹脂フィルムがポリイミドフィルムである場合は、化学イミド化を行うか、熱イミド化を行うかにより、フィルムの加熱温度、加熱時間が全く異なるが、熱イミド化の場合であっても、本願発明の方法内での制御を行えば、目的とするフィルムを得ることができる。

【0049】

本願発明に好適に用いられる加熱炉は、フィルム上面もしくは下面、或いは、両面から100℃以上の熱風をフィルム全体に噴射して加熱する方式の熱風炉、もしくは、遠赤外

線を照射してフィルムを焼成する遠赤外線発生装置を備えた遠赤外線炉が用いられる。加熱工程においては、段階的に温度を上げて焼成することが好ましく、その為に、熱風炉、もしくは、遠赤外線炉、もしくは、熱風炉と遠赤外線炉を混在させながら数台連結して焼成する段階式の加熱炉を用いることが好ましい。各炉の間には、前炉からの熱を次炉へ伝えないために、各炉を仕切るための装置が備え付けられていることが好ましい。

上記焼成過程において本願発明では、ポリイミドフィルムの製造工程においては、ゲルフィルムを把持し、炉内に搬送した際の最初に与えられる加熱温度は、300℃以下が好ましく、さらに60℃以上250℃以下であることが好ましく、特に好ましくは100℃以上200℃以下であることが、MD方向に配向が制御された合成樹脂フィルムを得やすい点から好ましい。具体的には、第一の加熱炉（図1の2）の温度を300℃以下とすることが好ましい。また、他の合成樹脂フィルムに適応させる場合には、合成樹脂フィルムの種類及び溶剤の揮発温度を考慮して決定することが好ましい。特に、ゲルフィルム中に含まれる溶剤の沸点を調査し、該溶剤の沸点よりも100℃高い温度以下の温度で管理することが望ましい。

ポリイミドフィルムの製造において、炉内に搬送した際の最初に与えられる加熱温度が300℃より高い場合にはポリイミドフィルム上でボーイング現象（フィルムの収縮の影響で中央部がフィルムの端部よりも早く加熱炉内部に搬送されるため、端部に強い分子配向状態が発生する現象）が発生しフィルムの端部の配向軸を制御しにくくなる傾向にある。ポリイミドフィルムの焼成の際には、2番目の炉の温度は、初期の炉の、温度の50℃以上300℃以下に設定することが好ましい。特に好ましくは、初期の炉の60℃以上250℃以下に設定することがポリイミドフィルムの分子配向軸をMD方向に制御する上で好ましい。それ以降の炉の温度は、通常のポリイミドフィルムの製造に用いられる温度にて、焼成することが好ましい。但し、第一の加熱炉の温度が60℃以下の場合には、次の炉（図1の3）の温度を100℃以上、250℃以下の温度に設定することが好ましい。

60℃以下の場合に2炉の温度を上記温度に設定することで、分子配向軸を制御したポリイミドフィルムの製造が可能となる。また、初期温度及び次炉の温度は上記のように設定することが好ましいが、それ以外の温度は通常のポリイミドフィルムの製造に用いられる焼成温度にて焼成することが好ましい。例えば、その一例として、ポリイミドフィルムの焼成には最高600℃までの温度に段階的に焼成し、室温まで徐々に冷却する方法等を用いることができる。最高焼成温度が低い場合には、イミド化率が完全でない場合があり充分に焼成することが必要となる。

【0050】

炉内に搬送される際のゲルフィルムに与えるMD方向に与えられる張力はフィルム1mあたりにかけられる張力を算出することで、1～20kg/mであることが好ましく、特に好ましくは1～15kg/mであることが好ましい。張力が1kg/m以下の場合にはフィルムを安定して搬送することが難しく、フィルムを把持して安定したフィルムが製造しにくくなる傾向にある。また、フィルムにかける張力が20kg/m以上の場合には、特に、フィルムの端部においてMD方向に分子配向を制御しにくくなる傾向にある。炉内に搬送されるゲルフィルムに与える張力発生装置としては、ゲルフィルムに荷重をかける荷重ロール、ロールの回転速度を調整して荷重を変化させるロール、ゲルフィルムを2つのロールで挟み込み張力の制御を行うニップロールを用いる方式等の種々の方法を用いてゲルフィルへの張力を調整することができる。

【0051】

尚、フィルムに与える張力はポリイミドフィルムの厚みにより上記範囲内で適宜調整することが好ましい。フィルム厚みとしては、1～200μmの厚みが好ましく、特に好ましくは1～100μmであることが好ましい。フィルムの厚みが200μm以上の場合には本願方法にてフィルム端部の分子配向軸をMD方向に制御することが難しく好ましくはない。

【0052】

本発明の製造方法を用いれば、MD方向に分子が配向した合成樹脂フィルムを得ること

ができる。MD方向に分子が配向しているか否かは、分子配向計を用いることで確認できる。本発明の製造方法により得られるフィルムの分子配向は、王子計測機器株式会社製分子配向計MOA 2012Aを用いてフィルムの配向を測定した場合に、分子配向角が $0 \pm 25^\circ$ 以下となっていることが好ましい。分子配向角が 0° とは、分子配向軸がMD方向（フィルムの機械的送り方向）に向いていることを意味する。上記範囲内に分子配向軸を制御することでMD方向の弾性率が向上し、線膨張係数値が小さくなり、ポリイミドフィルムの寸法安定性が良くなる。また、上記角度範囲を越えると、フィルムの斜め方向への熱膨張率が大きくなり、フィルムの寸法安定性が低下するので好ましくない。

【0053】

また、本発明の製造方法を用いれば、全幅において、具体的にはTD方向の70%以上の部位で、MD方向に分子が配向した合成樹脂フィルムを得ることができる。

【0054】

本発明の製造方法による得られる合成樹脂フィルムは、他の1層以上のポリマー層をフィルムの片面もしくは両面に塗布して用いてもよい。例えば、熱可塑性ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデンおよびアクリル系ポリマーを直接、あるいは接着剤などの層を介して積層してもよい。また、ポリイミドフィルムの場合は、同時に熱可塑性ポリイミドと耐熱性のポリイミドフィルムを同時に1以上のスリット口より支持体表面に同時に塗布し、ゲルフィルムを作製して焼成する形態でも良い。また、本発明の合成樹脂フィルムの製造方法においては、流延・塗布する高分子樹脂溶液を1層以上同時にもしくは、支持体上で順次重ね合わせるように塗布して合成樹脂フィルムの積層体を作製することもできる。さらに、ポリイミドフィルムの場合は、ポリイミドのゲルフィルムを作製した後に、フィルムをポリアミド酸溶液に浸漬する、或いは、イミド溶液中に浸漬する、もしくは、フィルムの表面にコーティングを用いてポリアミド酸溶液もしくはポリイミド溶液を塗布する方法で作製したポリイミドゲルフィルムを焼成する形態でフィルムを作製しても良い。

【0055】

本発明の製造方法により得られる合成樹脂フィルムは、必要に応じて、熱処理、成形、表面処理、ラミネート、コーティング、印刷、エンボス加工、エッチングなどの任意の加工を行ってもよい。

【0056】

本発明の製造方法により得られる合成樹脂フィルムの用途は、特に限定されないが、フレキシブルプリント基板用途、TAB用テープ基板あるいは高密度記録媒体用ベースフィルム等の電気・電子機器基板用途、磁気記録媒体用途、電気絶縁用途などに特に好適に用いられる。

【実施例】

【0057】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。特に、本願発明ではポリイミドフィルムの製造方法における実施例を記載する。

【0058】

(実施例1)

本実施例では、N,N-ジメチルフォルムアミド(DMF)中で、4,4-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)50モル%と、パラフェニレンジアミン(p-PDA)50モル%、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)(TMHQ)50モル%、ピロメリット酸二無水物(PMDA)50モル%を該比率でこの順で添加して重合してポリアミド酸溶液を合成した。該ポリアミド酸溶液に、アミド酸当量に対して、2.0倍当量の無水酢酸と1.0倍当量のイソキノリンを添加し、焼成後 $20\mu\text{m}$ となる厚さで、820mm幅でエンドレスベルト上にキャストし、100°C~130°Cで熱風乾燥し、自己指示性を有する残留溶媒割合が60重量%のゲルフィルムを得た。その後ベルト上から引き剥がす。引き剥がしたゲルフィルムには張力として、MD方向に対して2kg/

mの張力をかけた状態でテンター炉内に搬送して焼成を行った。ゲルフィルムは幅方向両端をピン巾 800 mmで弛み無く固定した（ゲル幅は 800 mm）。該ゲルフィルムを、130°C（熱風オーブン）、260°C（熱風オーブン）、360°C（熱風オーブン）、450°C（熱風オーブン）、515°C（遠赤外線炉）と段階的に焼成してポリイミドフィルムへと焼成した。TD収縮率を 3.9、TD膨張率を 4.1 となるようにポリイミドフィルムを TD 方向に弛ませ・引き伸ばしながらフィルムの搬送を行った。TD 方向への収縮はゲルフィルムのピン固定部位から収縮を開始し、130°C の炉の入り口で収縮を完了させた。TD 方向の引き伸ばしは 450°C の炉の入り口から広げ始めて 450°C の炉の出口で引き伸ばしを完了した。得られたポリイミドフィルムの弾性率を JIS C 2318 の 6.3.3 に準拠した方法で上記分子配向軸を測定した部位と同じ部位を MD 方向から 45° 方向を測定し、その平均値を算出した場合に 6.0 GPa であった。

【0059】

このこのようにしてできたポリイミドフィルムの中央を基準として 260 mm、380 mm の両側の部位を分子配向計 MOA 2012 にて分子配向軸の測定を行った。その結果を表 1 に記載する。分子配向軸の測定結果、フィルム全幅において分子配向軸の角度が 0 ± 25° に制御された MD 配向ポリイミドフィルムが作製できることが明らかになった。

【0060】

(実施例 2)

TD 収縮率を 2.0、TD 膨張率を 4.0 とした以外は、実施例 1 と同じ製造方法にてポリイミドフィルムを作製した。

【0061】

このこのようにしてできたポリイミドフィルムの中央を基準として 260 mm、380 mm の両側の部位を分子配向計 MOA 2012 にて分子配向軸の測定を行った。その結果を表 1 に記載する。分子配向軸の測定結果、フィルム全幅において分子配向軸の角度が 0 ± 25° に制御された MD 配向ポリイミドフィルムが作製できることが明らかになった。

【0062】

(実施例 3)

本実施例 1 と同じポリアミド酸溶液に、アミド酸当量に対して、2.0 倍当量の無水酢酸と 1.0 倍当量のイソキノリンを添加し、焼成後 20 μm となる厚さで、1200 mm 幅でエンドレスベルト上にキャストし、100°C ~ 140°C で熱風乾燥し、自己指示性を有する残留溶媒割合が 54 重量 % のゲルフィルムを得た。その後ベルト上から引き剥がす。引き剥がしたゲルフィルムには張力として、MD 方向に対して 8 kg/m の張力をかけた状態でテンター炉内に搬送して焼成を行った。ゲルフィルムは幅方向両端をピン巾 1100 mm（ゲル幅は 1100 mm）で弛み無く固定した。該ゲルフィルムを、175°C（熱風オーブン）、300°C（熱風オーブン）、450°C（熱風オーブン）、515°C（遠赤外線炉）と段階的に焼成してポリイミドフィルムへと焼成した。TD 収縮率を 4.4、TD 膨張率を 2.3 となるようにポリイミドフィルムを TD 方向に弛ませ・引き伸ばしながらフィルムの搬送を行った。TD 方向への収縮はゲルフィルムのピン固定部位から収縮を開始し、175°C の炉の入り口で収縮を完了させた。TD 方向の引き伸ばしは 450°C の炉の入り口から広げ始めて 450°C の炉の出口で引き伸ばしを完了した。

このこのようにしてできたポリイミドフィルムの中央を基準として 260 mm、380 mm、460 mm の両側の部位を分子配向計 MOA 2012 にて分子配向軸の測定を行った。その結果を表 1 に記載する。分子配向軸の測定結果、フィルム全幅において分子配向軸の角度が 0 ± 25° に制御された MD 配向ポリイミドフィルムが作製できることが明らかになった。

【0063】

(実施例 4)

TD 収縮率を 4.4、TD 膨張率を 4.6 とした以外は、実施例 3 と同じ製造方法にてポリイミドフィルムを作製した。

このこのようにしてできたポリイミドフィルムの中央を基準として 260 mm、380 mm

m、460mmの両側の部位を分子配向計MOA2012にて分子配向軸の測定を行った。その結果を表1に記載する。分子配向軸の測定結果、フィルム全幅において分子配向軸の角度が $0 \pm 25^\circ$ に制御されたMD配向ポリイミドフィルムが作製できることが明らかになった。

【0064】

(実施例5)

本実施例1と同じポリアミド酸溶液に、アミド酸当量に対して、2.0倍当量の無水酢酸と1.0倍当量のイソキノリンを添加し、焼成後 $20\mu\text{m}$ となる厚さで、1200mm幅でエンドレスベルト上にキャストし、 $100^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ で熱風乾燥し、自己指示性を有する残留溶媒割合が62重量%のゲルフィルムを得た。その後ベルト上から引き剥がす。引き剥がしたゲルフィルムには張力として、MD方向に対して 3.5 kg/m の張力をかけた状態でテンター炉内に搬送して焼成を行った。ゲルフィルムは幅方向両端をピン巾1100mm(ゲル幅は1100mm)で弛み無く固定した。該ゲルフィルムを、 165°C (熱風オーブン)、 300°C (熱風オーブン)、 400°C (熱風オーブン)、 515°C (遠赤外線炉)と段階的に焼成してポリイミドフィルムへと焼成した。TD収縮率を4.0、TD膨張率を2.1となるようにポリイミドフィルムをTD方向に弛ませ・引き伸ばしながらフィルムの搬送を行った。TD方向への収縮はゲルフィルムのピン固定部位から収縮を開始し、 165°C の炉の入り口で収縮を完了させた。TD方向の引き伸ばしは 400°C の炉の入り口から広げ始めて 400°C の炉の出口で引き伸ばしを完了した。

【0065】

このこのようにしてできたポリイミドフィルムの中央を基準として260mm、380mm、460mmの両側の部位を分子配向計MOA2012にて分子配向軸の測定を行った。その結果を表1に記載する。分子配向軸の測定結果、フィルム全幅において分子配向軸の角度が $0 \pm 25^\circ$ に制御されたMD配向ポリイミドフィルムが作製できることが明らかになった。

【0066】

(実施例6)

本実施例では、N,N-ジメチルフォルムアミド(DMF)中で、4,4-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)75モル%と、パラフェニレンジアミン(p-PDA)25モル%、ピロメリット酸二無水物(PMDA)100モル%を該比率でこの順で添加して重合してポリアミド酸溶液を合成した。該ポリアミド酸溶液に、アミド酸当量に対して、2.0倍当量の無水酢酸と1.0倍当量のイソキノリンを添加し、焼成後 $20\mu\text{m}$ となる厚さで、820mm幅でエンドレスベルト上にキャストし、 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で熱風乾燥し、自己指示性を有する残留溶媒割合が60重量%のゲルフィルムを得た。引き剥がしたゲルフィルムには張力として、MD方向に対して 2 kg/m の張力をかけた状態でテンター炉内に搬送して焼成を行った。ゲルフィルムは幅方向両端をピン巾800mm(ゲル幅は800mm)で弛み無く固定した。該ゲルフィルムを、 130°C (熱風オーブン)、 260°C (熱風オーブン)、 360°C (熱風オーブン)、 450°C (熱風オーブン)、 515°C (遠赤外線炉)と段階的に焼成してポリイミドフィルムへと焼成した。TD収縮率を3.9、TD膨張率を4.1となるようにポリイミドフィルムをTD方向に弛ませ・引き伸ばしながらフィルムの搬送を行った。TD方向への収縮はゲルフィルムのピン固定部位から収縮を開始し、 130°C の炉の入り口で収縮を完了させた。TD方向の引き伸ばしは 450°C の炉の入り口から広げ始めて 450°C の炉の出口で引き伸ばしを完了した。得られたポリイミドフィルムの弾性率をJIS C 2318の6.3.3に準拠した方法で上記分子配向軸を測定した部位と同じ部位をMD方向から 45° 方向を測定し、その平均値を算出した場合に4.2GPaであった。

このこのようにしてできたポリイミドフィルムの中央を基準として260mm、380mmの両側の部位を分子配向計MOA2012にて分子配向軸の測定を行った。その結果を表3に記載する。分子配向軸の測定結果、フィルム全幅において分子配向軸の角度が $0 \pm 25^\circ$ に制御されたMD配向ポリイミドフィルムが作製できることが明らかになった。ポ

リイミドフィルムの種類を変更しても、ポリイミドフィルムの弾性率が4.0 GPa以上であるポリイミドフィルムであればMD方向に配向したポリイミドフィルムを作製することが可能となる。

【0067】

(実施例7)

本実施例では、N,N-ジメチルフォルムアミド(DMF)中で、4,4-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)45モル%と、パラフェニレンジアミン(p-PDA)55モル%、ピロメリット酸二無水物(PMDA)80モル%、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物20モル%を該比率でこの順で添加して重合してポリアミド酸溶液を合成した。該ポリアミド酸溶液に、アミド酸当量に対して、2.0倍当量の無水酢酸と1.0倍当量のイソキノリンを添加し、焼成後20μmとなる厚さで、820mm幅でエンドレスベルト上にキャストし、100℃～150℃で熱風乾燥し、自己指示性を有する残留溶媒割合が60重量%のゲルフィルムを得た。その後ベルト上から引き剥がす。引き剥がしたゲルフィルムには張力として、MD方向に対して2kg/mの張力をかけた状態でテンター炉内に搬送して焼成を行った。ゲルフィルムは幅方向両端をピン巾800mm(ゲル幅は800mm)で弛み無く固定した。該ゲルフィルムを、130℃(熱風オープン)、260℃(熱風オープン)、360℃(熱風オープン)、450℃(熱風オープン)、515℃(遠赤外線炉)と段階的に焼成してポリイミドフィルムへと焼成した。TD収縮率を3.9、TD膨張率を4.1となるようにポリイミドフィルムをTD方向に弛ませ・引き伸ばしながらフィルムの搬送を行った。TD方向への収縮はゲルフィルムのピン固定部位から収縮を開始し、130℃の炉の入り口で収縮を完了させた。TD方向の引き伸ばしは450℃の炉の入り口から広げ始めて450℃の炉の出口で引き伸ばしを完了した。得られたポリイミドフィルムの弾性率をJIS C 2318の6.3.3に準拠した方法で上記分子配向軸を測定した部位と同じ部位をMD方向から45°方向を測定し、その平均値を算出した場合に5.5GPaであった。

このこのようにしてできたポリイミドフィルムの中央を基準として260mm、380mmの両側の部位を分子配向計MOA 2012にて分子配向軸の測定を行った。その結果を表3に記載する。分子配向軸の測定結果、フィルム全幅において分子配向軸の角度が0±25°に制御されたMD配向ポリイミドフィルムが作製できることが明らかになった。ポリイミドフィルムの種類を変更しても、ポリイミドフィルムの弾性率が4.0 GPa以上であるポリイミドフィルムであればMD方向に配向したポリイミドフィルムを作製することが可能となる。

【0068】

(比較例1)

本実施例1で使用したポリアミド酸溶液と実施例1と同量の無水酢酸及びイソキノリンを混合し、焼成後20μmとなる厚さで、1100mm幅でエンドレスベルト上にキャストし、100℃～140℃で熱風乾燥し、自己指示性を有する残留溶媒割合が54重量%のゲルフィルムを得た。その後ベルト上から引き剥がした。引き剥がしたゲルフィルムには張力として、MD方向に対して8kg/mの張力をかけた状態でテンター炉内に搬送して焼成を行った。ゲルフィルムは幅方向両端をピン巾1000mmで弛み無く固定した。該ゲルフィルムを、350℃(熱風オープン)、400℃(熱風オープン)、450℃(熱風オープン)、515℃(遠赤外線炉)と段階的に焼成してポリイミドフィルムへと焼成した。ゲルフィルムはTD方向の両端部をピン巾1000mm(ゲル幅は1100mm)で弛み無く固定し、ゲルフィルムを搬送しながら炉入り口の固定端間を1000mm(ゲルフィルム幅1000mm)、350℃炉と400℃炉の間の固定端間を1000mm、400℃と450℃炉の間の固定端間を1000mm、515℃遠赤外線炉の出口の固定端間を1000mm、炉出口の固定端間を1000mmに設定して炉の内部にポリイミドフィルムを搬送させてポリイミドフィルムを作製した。このこのようにしてできたポリイミドフィルムの中央を基準として260mm、380mm、460mmの部位の分子配向軸をMOA 2012にて測定した。その結果を表1に記載する。

上記比率で搬送した場合には、TD収縮率は0.0、TD膨張率は0.0となる。

【0069】

(比較例2)

本実施例1で使用したポリアミド酸溶液と実施例1と同量の無水酢酸及びイソキノリンを混合し、焼成後 $20\mu\text{m}$ となる厚さで、820mm幅でエンドレスベルト上にキャストし、100°C～130°Cで熱風乾燥し、自己指示性を有する残留溶媒割合が60重量%のゲルフィルムを得た。その後ベルト上から引き剥がした。引き剥がしたゲルフィルムには張力として、MD方向に対して2kg/mの張力をかけた状態でテンター炉内に搬送して焼成を行った。尚、本実施例では、130°Cの熱風オーブン、260°Cの熱風オーブン、360°Cの熱風オーブン、450°Cの熱風オーブン、515°Cの遠赤外線炉を通過させ焼成した。ゲルフィルムはTD方向の両端部をピン巾800mm（ゲル幅は800mm）で弛み無く固定し、ゲルフィルムを搬送しながら炉入り口の固定端間を800mm（ゲルフィルム幅800mm）、130°C炉と260°C炉の間の固定端間を800mm、260°Cと360°C炉の間の固定端間を800mm、360°Cと450°C炉の間の固定端間を800mm、515°C遠赤外線炉の出口の固定端間を800mm、炉出口の固定端間を800mmに設定して炉の内部にポリイミドフィルムを搬送させてポリイミドフィルムを作製した。このようにしてできたポリイミドフィルムの中央を基準として260mm、380mmの部位の分子配向軸をMOA2012にて測定した。その結果を表1に記載する。

上記比率で搬送した場合には、TD収縮率は0.0、TD膨張率は0.0となる。

【0070】

【表1】

	残存成分割合 %	ゲルへの張力 kgf/m	TD吸縮率 (%)	TD膨脹率 (%)	初期温度 °C	膨張炉温度 °C	Angle/角度 测定部位/mm					
							-460	-380	-260	0	260	380
実施例1	60	2	3.9	4.1	130	450	-4	0	-3	-2	-1	
実施例2	60	2	2.0	4.0	130	450	0	9	-8	7	19	
実施例3	54	8	4.4	2.3	175	450	-4	-5	-3	-4	-1	6
実施例4	54	8	4.4	4.6	175	450	-5	-8	10	-1	2	10
実施例5	62	3.5	4.0	2.1	165	400	-15	0	-8	-13	-9	2
実施例6	60	2	3.9	4.1	130	450	5	8	-8	2	10	
実施例7	60	2	3.9	4.1	130	450	5	4	-1	-3	6	
比較例1	54	8	0.0	0.0	350	450	-44	-35	-60	90	28	45
比較例2	60	2	0.0	0.0	130	450	-19	64	58	39	37	

表1

【図面の簡単な説明】**【0071】**

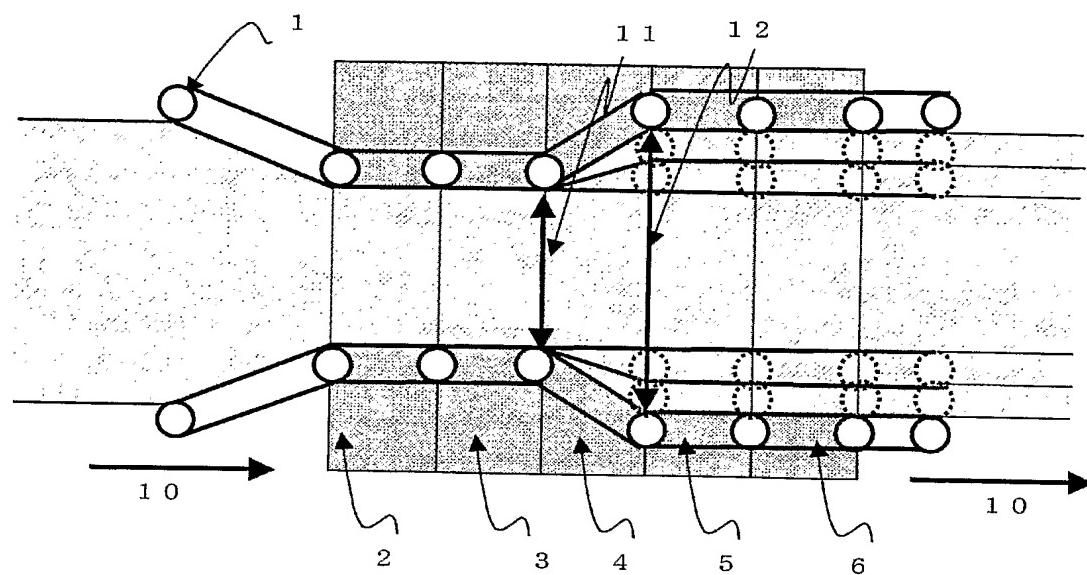
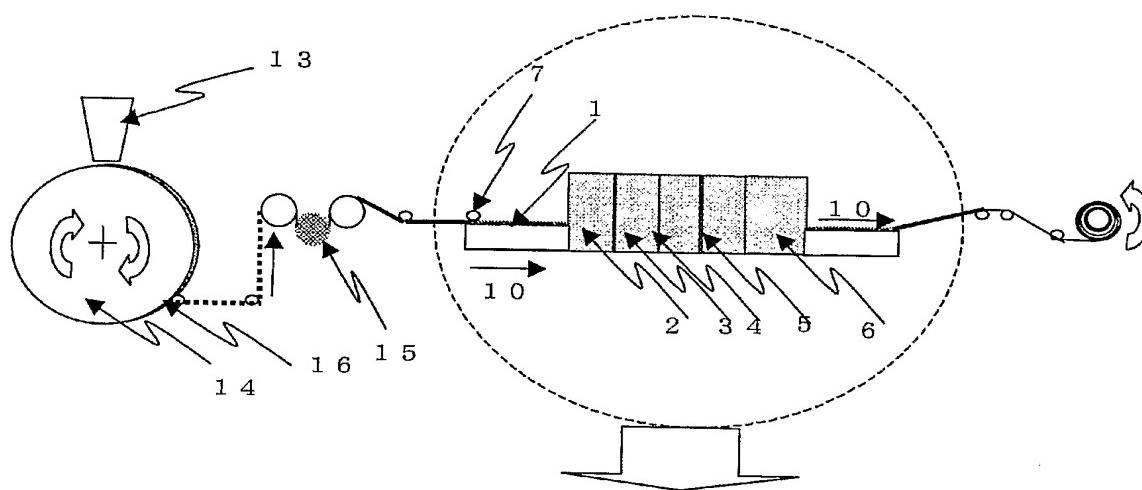
【図1】ポリイミドフィルムの製造装置模式図

【図2】ポリイミドフィルムの把持装置間のフィルム把持状況を説明するための模式図

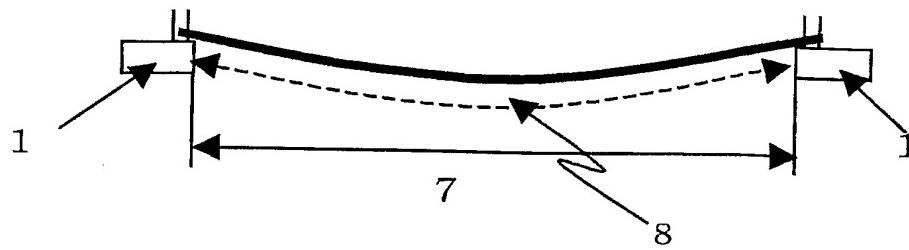
【符号の説明】**【0072】**

- 1 フィルム搬送装置
- 2 焼成炉
- 3 焼成炉
- 4 焼成炉
- 5 焼成炉
- 6 焼成炉
- 7 フィルム把持開始部位
- 8 フィルムの把持装置間の幅、X
- 9 把持装置間に把持したゲルフィルムのTD方向のフィルム幅、Y
- 10 フィルム搬送方向
- 11 引き伸ばす前のTD方向の両端部固定端の幅、Z
- 12 フィルムが炉内でTD方向に引き伸ばされた際の両端部固定端の幅、W
- 13 有機溶剤溶液を流延・塗布する装置（ダイス）
- 14 有機溶剤溶液の支持体
- 15 ゲルフィルムに張力をかける装置
- 16 ゲルフィルムが引き剥がされる部位

【書類名】図面
【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 連続生産において、特にエレクトロニクス分野で有用と考えられる、フィルムの全幅においてMD方向に分子配向が制御された合成樹脂フィルム、特にポリイミドフィルムを製造することを課題とする。

【解決手段】 連続的に生産される合成樹脂フィルムの製造方法において、少なくとも

(A) 高分子と有機溶剤を含む組成物を支持体上に連続的に流延・塗布し、ゲルフィルムを形成する工程、

(B) ゲルフィルムを支持体から引き剥がしゲルフィルムの両端を固定する工程、

(C) フィルムの両端を固定しながら加熱炉内を搬送する工程、

を含む合成樹脂フィルムの製造方法であって、前記(C)工程は、

(C-1) フィルム幅方向(TD方向)の張力が実質的に無張力となるように固定されて搬送する工程、

(C-2) フィルムをTD方向に引き延ばす工程を含むことを特徴とする合成樹脂フィルムの製造方法により上記課題を達成しうる。

【選択図】 なし

特願 2004-059749

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月 27日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2004年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 株式会社カネカ